

PN - JP8151422 A 19960611

PD - 1996-06-11

PR - JP19940292772 19941128

OPD - 1994-11-28

TI - (A)

PRODUCTION OF METHYLENE-BRIDGED POLYPHENYLENEPOLYAMINE

AB - (A)

PURPOSE: To produce a high-performance polyamine of a specified composition in a manner that the control of the composition of components with the different numbers of nuclei is possible by condensing aniline with formaldehyde in the presence of an acid catalyst and 2,4'-diaminodiphenylmethane. CONSTITUTION: This process is one for producing methylene-bridged polyphenylenepolyamine by condensing aniline with formaldehyde in the presence of an acid catalyst, wherein 2,4'-diaminodiphenylmethane is added to the system. This condensation is conducted at 10-40 deg.C. It is suitable that the molar ratio of the formaldehyde to the aniline is 1-3 and that the molar ratio of the aniline to the acid catalyst is 0.1-1. It is particularly desirable that the aniline/ formaldehyde molar ratio is 2.2-2.6 and that the acid/aniline molar ratio of 0.3-0.5. According to this process, the control of components of the different numbers of nuclei is possible (for example the amount of trinuclear component formed becomes larger, and the ratio of trinuclear component/at least tetranuclear component ratio and the tetranuclear component/at least pentanuclear component ratio can be heightened by simply changing the amount of o-p' MDA added.

IN - (A)

IIJIMA MASAAKI; SATO NAOKI; TANIGUCHI TOSHIYUKI; SHIMAMATSU MITSUNORI; KURODA KAZUMOTO; MIYATA KATSUJI

PA - (A)

IMITSU TOATSU CHEMICALS

IC - (A)

C08G12/08

- (B2)

C08G12/08; C07C209/78; C07C211/49; C08G18/76

TI - Methylene crosslinked polyphenylene poly:amine prodn. - by condensing aniline and formaldehyde in presence of acid catalyst with di:amino:di:phenyl:methane added.

AN - 1996-329498 [33]

PR - JP19940292772 19941128

PN - JP3154631B2 B2 20010409 DW200122 C08G12/08 004pp

- JP8151422 A 19960611 DW199633 C08G12/08 004pp

PA - (MITK ) MITSUI TOATSU CHEM INC

IC - C07C209/78 ;C07C211/49 ;C08G12/08 ;C08G18/76

AB - J08151422 Mfg. a methylene crosslinked polyphenylene polyamine comprises condensing aniline and formaldehyde in the presence of an acid actalyst, in which 2,4'-diaminodiphehylmethane is added.

- USE - Used in polyurethane foam, elastomers, adhesives and paints.

- ADVANTAGE - Method increases the yield of 3-nuclei MDA and can control the compsn. of nuclei compsn. (4- or 5- or higher) of the prod..

- (Dwg.0/0)

OPD - 1994-11-28

PN - JP8151422 A 19960611  
PD - 1996-06-11  
AP - JP19940292772 19941128  
IN - IIJIMA MASAAKI; SATO NAOKI; TANIGUCHI TOSHIYUKI; SHIMAMATSU MITSUNORI; KURODA KAZUMOTO; MIYATA KATSUJI  
PA - MITSUI TOATSU CHEM INC  
TI - PRODUCTION OF METHYLENE-BRIDGED POLYPHENYLENEPOLYAMINE  
AB - PURPOSE: To produce a high-performance polyamine of a specified composition in a manner that the control of the composition of components with the different numbers of nuclei is possible by condensing aniline with formaldehyde in the presence of an acid catalyst and 2,4'-diaminodiphenylmethane.  
- CONSTITUTION: This process is one for producing methylene-bridged polyphenylenepolyamine by condensing aniline with formaldehyde in the presence of an acid catalyst, wherein 2,4'-diaminodiphenylmethane is added to the system. This condensation is conducted at 10-40 deg.C. It is suitable that the molar ratio of the formaldehyde to the aniline is 1-3 and that the molar ratio of the aniline to the acid catalyst is 0.1-1. It is particularly desirable that the aniline/formaldehyde molar ratio is 2.2-2.6 and that the acid/aniline molar ratio of 0.3-0.5. According to this process, the control of components of the different numbers of nuclei is possible (for example the amount of trinuclear component formed becomes larger, and the ratio of trinuclear component/at least tetranuclear component ratio and the tetranuclear component/at least pentanuclear component ratio can be heightened by simply changing the amount of o-p' MDA added.  
- C08G12/08

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-151422

(43)公開日 平成8年(1996)6月11日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>  
C 0 8 G 12/08

識別記号 庁内整理番号  
N C N

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全4頁)

(21)出願番号 (22)出願日	特願平6-292772 平成6年(1994)11月28日	(71)出願人 三井東圧化学株式会社 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号 (72)発明者 飯島 正章 福岡県大牟田市浅牟田町30番地 三井東圧 化学株式会社内 (72)発明者 佐藤 直樹 福岡県大牟田市浅牟田町30番地 三井東圧 化学株式会社内 (72)発明者 谷口 敏幸 福岡県大牟田市浅牟田町30番地 三井東圧 化学株式会社内
---------------------	---------------------------------	---

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 メチレン架橋ポリフェニレンポリアミンの製造方法

(57)【要約】

【構成】 酸触媒の存在下、アニリンとホルムアルデヒドとの縮合によりメチレン架橋ポリフェニレンポリアミンを製造する方法において、2, 4'-ジアミノジフェニルメタンを添加することを特徴とするメチレン架橋ポリフェニレンポリアミンの製造方法。

【効果】 2, 4'-ジアミノジフェニルメタンの添加量を変更するだけで、3核MDAの生成量を増やし、同時に、3核体/4核体以上の比、4核体/5核体以上の比を上げる等の核体組成の制御が可能となる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸触媒の存在下、アニリンとホルムアルデヒドとの縮合によりメチレン架橋ポリフェニレンポリアミンを製造する方法において、2, 4'-ジアミノジフェニルメタンを添加することを特徴とするメチレン架橋ポリフェニレンポリアミンの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はメチレン架橋ポリフェニレンポリアミンの製造方法に関する。更に詳しくは、特殊な組成を有するメチレン架橋ポリフェニレンポリアミン（以下ポリMDA混合物と略記）を製造する方法に関する。本発明の目的物であるポリMDA混合物は樹脂の硬化剤として用いられるほか、不活性溶媒の存在下、ホスゲンと反応させてメチレン架橋ポリフェニレンポリイソシアネート（以下、ポリMDI混合物と略記）を製造する中間体として重要である。ポリMDI混合物は極めて反応性に富む物質で、ポリウレタンフォーム、エラストマー、接着剤および塗料等の広範囲の製品製造に利用されている。

## 【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 メチレン架橋ポリフェニレンポリアミンは、工業的には酸触媒の存在下、アニリンとホルムアルデヒドとを縮合させることによって製造されており、ポリMDA混合物を不活性溶媒の存在下、ホスゲンと反応させることによってポリMDI混合物が製造されている。

【0003】 生成するポリMDI混合物の組成は原料のポリMDA混合物の組成によって決まり、ポリMDI混合物の組成はウレタン形成時の反応性や分子構造を左右する重要な因子である。

【0004】 例えば、ポリMDI混合物中のイソシアネート基含有率の低い多核体の低減はフォームの脆さを抑える。また、3核体の含有率を高くした場合、3核体の3つのイソシアネート基のうち1つが立体障害により反応性が低いため発泡させたときゲル化速度が遅くなり可使時間の延長や発泡倍率の上昇がみられる。これは、CAFE（メーカー別燃料費効率基準）規制に対応するための自動車の軽量化に寄与すると期待されている。

【0005】 また、特開昭63-309512に示されるように、3核体、4核体及び5核体の含有率を増大したポリMDA混合物から得られたポリMDI混合物を用いて耐炎性および低い表面脆性を有するポリウレタン発泡体が製造されている。このように近年高性能のポリイソシアネートとして特殊な核体比を有するポリイソシアネート、特に3核体含有率の多いポリイソシアネートが望まれている。

【0006】 ポリアミン混合物の核体比を制御する方法としては、特開昭50-38095に示されるようにポリアミン混合時のアニリン／塩酸／ホルムアルデヒド

10

20

30

40

50

比、縮合温度などを変える方法が知られている。具体的には、アニリン／ホルムアルデヒド比を上げれば3核体／4核体以上の比、4核体／5核体以上の比を上げることが出来るが、2核体アミンの生成量が増加し、それに伴い3核体、4核体の生成量は減少する。3核体、4核体の多い組成物を得るためには、蒸留または晶析により多量の2核体を除去する必要がある。

【0007】 また、2核体はポリイソシアネート混合物から蒸留あるいは晶析によって単離することができるで比較的容易に得られることは知られているが、3核体以上のポリイソシアネートは通常の蒸留法で単離することは困難であり組成比を自由にコントロールできない。

【0008】 特開平5-310676には特定の組成を有するポリイソシアネート混合物から、抽出法により3核体／4核体以上の比が1.5以上という特殊なイソシアネートを分離する方法が述べられているが、溶媒抽出法は、溶媒ロスによる原単位向上などの問題を内蔵しており、多量にかつ連続的に製造するプロセスには望ましくない。従って、目的組成を有するポリMDA混合物を調整し、これをホスゲン化することにより、目的組成を有するポリMDI混合物を得る技術が望まれている。

## 【0009】

【発明を解決するための手段】 本発明者らは、上記課題を解決する為、特定の核体比を有する高性能のポリアミンの製造方法を鋭意検討した結果、アニリンとホルマリンによる2核MDA生成の反応機構は、p-アミノベンジルカチオンとアニリンの反応によることを見いだした。これらの知見をもとに3核MDAを製造する方法を検討した。その結果、p-アミノベンジルカチオンの反応性は2核MDAよりアニリンの方が高く、さらに、2核MDAのメチレン基に対してo位よりp位の方への反応性が高いことがわかった。そこで、p-アミノベンジルカチオンとメチレン基に対しP位の位置の空いた2, 4'-ジアミノジフェニルメタンを反応させることにより3核MDAが生成しやすいことを見いだし本発明に至った。

【0010】 すなわち、本発明は酸触媒の存在下、アニリンとホルムアルデヒドとの縮合によりメチレン架橋ポリフェニレンポリアミンを製造する方法において、2, 4'-ジアミノジフェニルメタン（以下、o-p'MDAと略記）を添加することを特徴とするメチレン架橋ポリフェニレンポリアミンの製造方法である。

【0011】 以下に本発明を詳細に説明する。酸触媒の存在下、アニリンとホルムアルデヒドとの縮合を10～40℃以下で行う。ホルムアルデヒドに対するアニリンのモル比は1～3、また、アニリンに対する酸触媒のモル比は0.1～1とするのが適切である。特に好ましくは、アニリン／ホルムアルデヒド=2.2～2.6、酸／アニリン=0.3～0.5である。

【0012】 酸触媒としては、例えば塩酸、硫酸、磷酸

などを使用することが出来る。縮合反応は転位反応をできるだけ抑制するために、40℃を越える温度に上げるのは好ましくない。また、10℃未満になると攪拌が困難となる。ホルムアルデヒドに対するアニリンのモル比が3以上になると、製造したポリMDA混合物中の2核MDAの含有量が多くなり、目的組成物を得るために、蒸留または晶析により2核MDAを多量に除去する必要がある。

【0013】本発明では縮合反応液にo-p' MDAを添加する。o-p' MDAの添加は、アニリンとホルムアルデヒドとo-p' MDAを一括挿入して縮合反応を行つか、またはアニリンとホルムアルデヒドの縮合反応が終了した反応液へo-p' MDAを添加するかのどちらの方法でもよい。o-p' MDAの添加量はホルムアルデヒドに対して0.5~1.5倍モルである。特に好ましくは、1倍モルである。o-p' MDAの添加量が多すぎると、未反応のo-p' MDAが大量に残るので好ましくない。o-p' MDAはポリMDA混合物から、2核MDAを蒸留で抜き出すときの初留中に多く含まれている。初留からo-p' MDAを蒸留により単離することが可能であり、これを反応に使用することができる。また、o-p' MDAは完全に単離する必要はなく、4,4'-ジアミノジフェニルメタンとの混合物でも問題はない。

【0014】o-p' MDA添加後約1時間で90~100℃まで昇温する。90~100℃で熟成を1時間以上行い、転位反応を完全に終了させる。転位反応終了後、苛性ソーダで中和し油層と水層に分液する。油層を80~100℃の温水で湯洗を2回以上行う。

【0015】湯洗終了後の反応液を釜温60~180℃、真空度300~1Torrで未反応のアニリンを蒸留により除去することによりメチレン架橋ポリフェニレンポリアミンを得る。必要な場合は2核MDAを添加したり、蒸留、晶析により除去を行えば、目的組成物質を得ることが出来る。

\* 【0016】本発明の製造方法の具体的態様としては、連続法、バッチ法いずれも可能であるが、工業的に実施する場合の設備面、省力面から連続法の方が好ましい。

【0017】

【実施例】以下、実施例により本発明を更に詳細に説明する。

実施例1

反応器に9.5重量%のアニリンを49.1gを仕込、3.6%塩酸を2.88g/minで10分間滴下した。温度が室温から約60℃まで上昇したので、一度30℃まで冷却して3.7%ホルムアルデヒドを0.28g/minで1時間滴下した。そして、o-p' MDAを19.8g添加し、30℃で30分間熟成した。70℃/hrの昇温速度で100℃まで昇温し、100℃で1.5時間転位反応を行った。転位反応終了後、3.2%苛性ソーダ3.5gで中和し、油層と水層に分液した。温水28.7gで湯洗を2回行った。最後に、釜温60~180℃、真空度300~1Torrで脱アニリンを行い粗製品MDAを52.4g得た。得られたポリMDA混合物の分析値を表1に示す。

【0018】実施例2

o-p' MDAの添加量を59.4gにする以外は実施例1と同じ操作を行った。得られたポリMDA混合物の分析値を表1に示す。

【0019】実施例3

アニリンとホルムアルデヒドとo-p' MDAを一括挿入して縮合反応を行う以外は実施例1と同じ操作を行った。得られたポリMDA混合物の分析値を表1に示す。

【0020】比較例1

o-p' MDAを添加しない以外は実施例1と同じ操作を行った。得られたポリMDA混合物の分析値を表1に示す。

【0021】

【表1】

\*

表1

実施例	o-p' MDA (mol)	核体組成 (%)				3核体/4核体up	4核体/5核体up
		2核体	3核体	4核体	5核体up		
実施例1	0.1	60.7	29.0	7.0	3.3	2.8	2.1
実施例2	0.3	64.3	27.4	7.3	2.0	2.9	3.6
実施例3	0.1	55.9	29.9	10.7	3.5	2.1	3.1
比較例1	0	74.8	17.6	4.3	3.2	2.3	1.3

【0022】

【発明の効果】本発明によれば、o-p' MDAの添加量を変更するだけで、3核MDAの生成量を増やし、同時に、3核体/4核体以上の比、4核体/5核体以上の

比を上げる等の核体組成の制御が可能となり、工業的に大量に製造されるメチレン架橋ポリフェニレンポリアミンの製造方法として有効な方法である。

フロントページの続き

(72)発明者 島松 光徳  
福岡県大牟田市浅牟田町30番地 三井東圧  
化学株式会社内

(72)発明者 黒田 一元  
福岡県大牟田市浅牟田町30番地 三井東圧  
化学株式会社内

(72)発明者 宮田 勝治  
福岡県大牟田市浅牟田町30番地 三井東圧  
化学株式会社内